

## FE-BASE MICROCRYSTALLINE SOFT MAGNETIC ALLOY

Patent number: JP9020965  
Publication date: 1997-01-21  
Inventor: YOSHIDA SHOJI; MAKINO TERUHIRO; HATAUCHI TAKASHI; INOUE AKIHISA;  
MASUMOTO TAKESHI  
Applicant: ALPS ELECTRIC CO LTD;; INOUE AKIHISA;; MASUMOTO TAKESHI  
Classification:  
- international: C22C38/00; C22C38/14; C22C45/02; H01F1/14  
- european:  
Application number: JP19950166579 19950630  
Priority number(s):

[View INPADOC patent family](#)

---

### Abstract of JP9020965

**PURPOSE:** To provide an Fe-base microcrystalline soft magnetic alloy having excellent magnetic permeability and having a higher saturation magnetic flux density than the conventional materials of other systems.

**CONSTITUTION:** This microcrystalline soft magnetic alloy consists essentially of the crystal phase consisting of the Fe bcc crystal grains having  $\leq 50\text{nm}$  average diameter and an amorphous phase present in the boundary between the bcc crystal grains, and the Curie temp. of the amorphous phase is preferably controlled to  $\geq 110\text{ deg.C}$  or more preferably to  $\geq 145\text{ deg.C}$ .

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-20965

(43) 公開日 平成9年(1997)1月21日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 3		C 2 2 C 38/00	3 0 3 S
38/14			38/14	
45/02			45/02	A
H 0 1 F 1/14			H 0 1 F 1/14	Z

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-166579

(22) 出願日 平成7年(1995)6月30日

(71) 出願人 000010098

アルプス電気株式会社

東京都大田区雪谷大塚町1番7号

(71) 出願人 591112625

井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川内住宅11-806

(71) 出願人 391008456

増本 健

宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8番22号

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

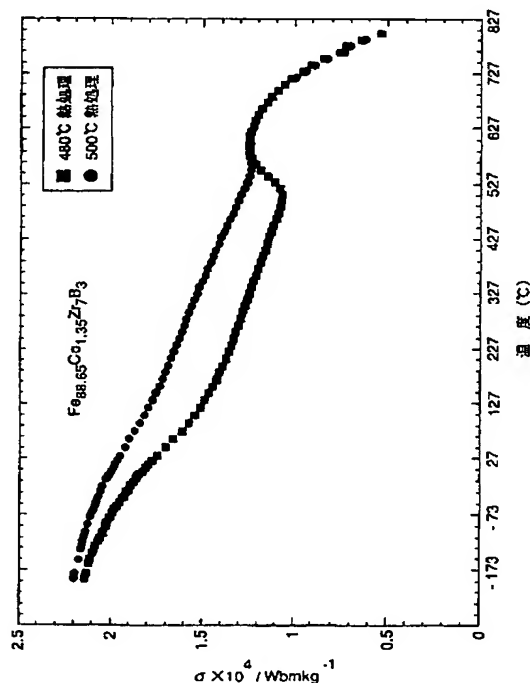
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Fe基微結晶軟磁性合金

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、特に優れた透磁率を有し、従来の他の系の材料よりも高い飽和磁束密度を有するFe基微結晶軟磁性合金を提供することを目的とする。

【構成】 本発明は、平均結晶粒径50nm以下のFeのbcc結晶粒からなる結晶相と、bcc結晶粒の粒界に存在する粒界非晶質相の2相を主体とする微結晶軟磁性合金であって、前記粒界非晶質相のキュリー温度が110℃以上であるものである。前記粒界非晶質相のキュリー温度は145℃以上であるがより好ましい。

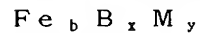


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均結晶粒径50nm以下のFeのbcc結晶粒からなる結晶相と、bcc結晶粒の粒界に存在する粒界非晶質相の2相を主体とする微結晶軟磁性合金であって、前記粒界非晶質相のキュリー温度が110℃以上であることを特徴とするFe基微結晶軟磁性合金。

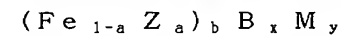
【請求項2】 前記粒界非晶質相のキュリー温度が145℃以上であることを特徴とする請求項1記載のFe基微結晶軟磁性合金。

【請求項3】 次式で示される組成を有することを特徴とする請求項1記載のFe基微結晶軟磁性合金。



ただしMは、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、組成比を示すb, x, yは、  
 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%である。

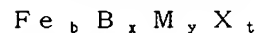
【請求項4】 次式で示される組成を有することを特徴とする請求項1記載のFe基微結晶軟磁性合金。



ただしZは、Ni, Coのうち1種または2種、Mは、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、組成比を示すa, b, x, yは、

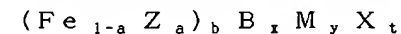
$a \leq 0.2$ 、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%である。

【請求項5】 次式で示される組成を有することを特徴とする請求項1記載のFe基微結晶軟磁性合金。



ただしMは、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、XはCr, Ru, Rh, Irのうち1種または2種以上であり、組成比を示すb, x, y, tは、  
 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $t \leq 5$ 原子%である。

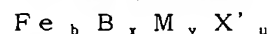
【請求項6】 次式で示される組成を有することを特徴とする請求項1記載のFe基微結晶軟磁性合金。



ただし、ZはNi, Coのうち1種または2種、MはTi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、XはCr, Ru, Rh, Irのうち1種または2種以上の元素であり、組成比を示すa, b, x, y, tは、

$a \leq 0.2$ 、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $t \leq 5$ 原子%である。

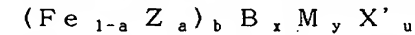
【請求項7】 次式で示される組成を有することを特徴とする請求項1記載のFe基微結晶軟磁性合金。



ただしMは、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元

素であり、X'はSi, Al, Ge, Gaのうち1種または2種以上であり、組成比を示すb, x, y, uは、  
 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $u \leq 4$ 原子%である。

【請求項8】 次式で示される組成を有することを特徴とする請求項1記載のFe基微結晶軟磁性合金。



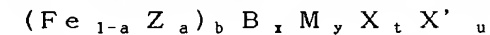
ただしZは、Ni, Coのうち1種または2種、Mは、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、X'はSi, Al, Ge, Gaのうち1種または2種以上であり、組成比を示すa, b, x, y, uは、  
 $a \leq 0.2$ 、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $u \leq 4$ 原子%である。

【請求項9】 次式で示される組成を有することを特徴とする請求項1記載のFe基微結晶軟磁性合金。



ただしMは、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、XはCr, Ru, Irのうち1種または2種以上、X'はSi, Al, Ge, Gaのうち1種または2種以上であり、組成比を示すb, x, y, t, uは、  
 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $t \leq 5$ 原子%、 $u \leq 4$ 原子%である。

【請求項10】 次式で示される組成を有することを特徴とする請求項1記載のFe基微結晶軟磁性合金。



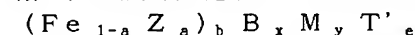
ただしZは、Ni, Coのうち1種または2種、MはTi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、XはCr, Ru, Irのうち1種または2種以上、X'はSi, Al, Ge, Gaのうち1種または2種以上であり、組成比を示すa, b, x, y, t, uは、  
 $a \leq 0.2$ 、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $t \leq 5$ 原子%、 $u \leq 4$ 原子%である。

【請求項11】 次式で示される組成を有することを特徴とする請求項1記載のFe基微結晶軟磁性合金。



ただしMは、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、TはCu, Ag, Au, Pd, Ptからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、組成比を示すb, x, y, dは、  
 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $d \leq 4.5$ 原子%である。

【請求項12】 次式で示される組成を有することを特徴とする請求項1記載のFe基微結晶軟磁性合金。



ただしZは、Ni, Coのうち1種または2種、Mは、

Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、T'はCu, Ag, Au, Pd, Ptからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、組成比を示すa, b, x, y, eは、

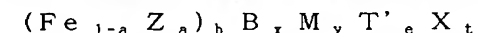
$a \leq 0.2$ 、 $b = 75 \sim 93$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 9$ 原子%、 $e \leq 4.5$ 原子%である。

【請求項13】 次式で示される組成を有することを特徴とする請求項1記載のFe基微結晶軟磁性合金。



ただしMは、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、TはCu, Ag, Au, Ni, Pd, Ptからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、XはCr, Ru, Rh, Irのうち1種または2種以上であり、組成比を示すb, x, y, d, tは、 $b = 75 \sim 93$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 9$ 原子%、 $d \leq 4.5$ 原子%、 $t \leq 5$ 原子%である。

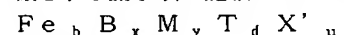
【請求項14】 次式で示される組成を有することを特徴とする請求項1記載のFe基微結晶軟磁性合金。



ただし、ZはNi, Coのうち1種または2種、MはTi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、T'はCu, Ag, Au, Pd, Ptからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、XはCr, Ru, Rh, Irのうち1種または2種以上の元素であり、組成比を示すa, b, x, y, e, tは、

$a \leq 0.2$ 、 $b = 75 \sim 93$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 9$ 原子%、 $e \leq 4.5$ 原子%、 $t \leq 5$ 原子%である。

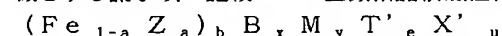
【請求項15】 次式で示される組成を有することを特徴とする請求項1記載のFe基微結晶軟磁性合金。



ただしMは、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、TはCu, Ag, Au, Ni, Pd, Ptからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、X'はSi, Al, Ge, Gaのうち1種または2種以上であり、組成比を示すb, x, y, d, uは、

$b = 75 \sim 93$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 9$ 原子%、 $d \leq 4.5$ 原子%、 $u \leq 4$ 原子%である。

【請求項16】 次式で示される組成を有することを特徴とする請求項1記載のFe基微結晶軟磁性合金。

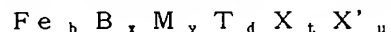


ただしZは、Ni, Coのうち1種または2種、Mは、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、T'はCu, Ag, Au, Pd, Ptからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、X'はSi, A

l, Ge, Gaのうち1種または2種以上であり、組成比を示すa, b, x, y, e, uは、

$a \leq 0.2$ 、 $b = 75 \sim 93$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 9$ 原子%、 $e \leq 4.5$ 原子%、 $u \leq 4$ 原子%である。

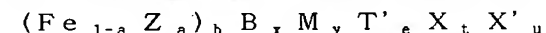
【請求項17】 次式で示される組成を有することを特徴とする請求項1記載のFe基微結晶軟磁性合金。



ただしMは、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、TはCu, Ag, Au, Ni, Pd, Ptからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、XはCr, Ru, Irのうち1種または2種以上、X'はSi, Al, Ge, Gaのうち1種または2種以上であり、組成比を示すb, x, y, d, t, uは、

$b = 75 \sim 93$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 9$ 原子%、 $d \leq 4.5$ 原子%、 $t \leq 5$ 原子%、 $u \leq 4$ 原子%である。

【請求項18】 次式で示される組成を有することを特徴とする請求項1記載のFe基微結晶軟磁性合金。



ただしZは、Ni, Coのうち1種または2種、MはTi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、T'はCu, Ag, Au, Pd, Ptからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、XはCr, Ru, Irのうち1種または2種以上、X'はSi, Al, Ge, Gaのうち1種または2種以上であり、組成比を示すa, b, x, y, e, t, uは、

$a \leq 0.2$ 、 $b = 75 \sim 93$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 9$ 原子%、 $e \leq 4.5$ 原子%、 $t \leq 5$ 原子%、 $u \leq 4$ 原子%である。

【請求項19】 前記組成比tが、 $t = 0.2 \sim 4.5$ 原子%の範囲であることを特徴とする請求項5、6、9、10、13、14、17、18のいずれかに記載のFe基微結晶軟磁性合金。

【請求項20】 前記Mが、Zr, Hf, Nbのうち、1種または2種以上を含むことを特徴とする請求項3～18のいずれかに記載のFe基微結晶軟磁性合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、磁気ヘッド、トランス、チョークコイル等のコア材に使用できる軟磁気特性に優れたFe基微結晶軟磁性合金に関する。

【0002】一般に、磁気ヘッドのコアやパルスモータの磁心あるいはトランスやチョークコイルなどに用いられている軟磁性合金に要求される特性は、飽和磁束密度が高いこと、透磁率が高いこと、低保磁力であること、薄い形状が得やすいことなどである。従って軟磁性合金の開発においては、これらの観点から種々の合金系にお

いて材料研究がなされている。従来、前述の用途に対する材料として、センダスト、パーマロイ、けい素鋼等の結晶質合金が用いられ、特に最近では、Fe系やCo系の非晶質合金も使用されるようになってきている。しかるに、機器の小型化、高性能化に対応するために、より高性能の軟磁性材料が望まれている。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところが、前記のセンダストは、軟磁気特性には優れるものの、飽和磁束密度が約11kG程度と低い欠点があり、パーマロイも同様に、軟磁気特性に優れる合金組成においては飽和磁束密度が約8kGと低い欠点があり、けい素鋼は飽和磁束密度は高いものの、軟磁気特性に劣る欠点がある。一方、Co基の非晶質合金は、軟磁気特性には優れるものの、飽和磁束密度が10kG程度と不十分である。また、Fe基の非晶質合金は、飽和磁束密度が高く、15kGあるいはそれ以上のものが得られるが、軟磁気特性が不十分な傾向がある。更に、非晶質合金の熱安定性は十分ではなく、未だ未解決の面がある。以上のことから従来の材料では、高飽和磁束密度と優れた軟磁気特性を兼備することは難しい。

【0004】このような背景から本発明者らは、前記の課題を解決する軟磁性合金として、特願平2-230135号（特開平4-333546号）、特願平3-22791号（特開平5-93249号）、特願平3-78613号（特開平6-158241号）、特願平3-78614号（特開平6-128704号）、特願平5-190674号（特開平6-322472号）などの特許出願において、液体急冷法で製造したFe-B-M（=Ti, Zr, Hf, Nb, V, Ta, Mo, W）系の非晶質軟磁性合金を特許出願している。これらの特許出願に係る合金は、非晶質相と微細な結晶相を混在させたものであり、優秀な軟磁気特性と高い飽和磁束密度と高硬度を兼ね備えるものであった。そこでこれらの系の軟磁性合金について本発明者らが更に研究を重ねた結果、微結晶粒界に存在する非晶質相のキュリー温度をある特定値以上に調節することで特に良好な軟磁気特性を有するものを得ることができると判明した。

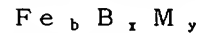
【0005】本発明は前記事情に鑑みてなされたものであり、特に優れた透磁率を有し、従来の他の系の材料よりも高い飽和磁束密度を有するFe基微結晶軟磁性合金を提供することを目的とする。

#### 【0006】

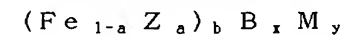
【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は前記課題を解決するために、平均結晶粒径50nm以下のFeのbcc結晶粒からなる結晶相と、bcc結晶粒の粒界に存在する粒界非晶質相の2相を主体とする微結晶軟磁性合金であって、前記粒界非晶質相のキュリー温度を110℃以上としたものである。

【0007】請求項3記載の発明は前記課題を解決する

ために、次式で示される組成を有するものである。

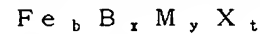


ただしMは、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、組成比を示すb, x, yは、b=75~93原子%、x=0.5~18原子%、y=4~9原子%である。請求項4記載の発明は前記課題を解決するために、次式で示される組成を有するものである。

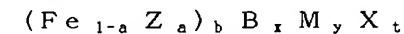


ただしZは、Ni, Coのうち1種または2種を示し、組成比を示すa, b, x, yは、a≤0.2、b=75~93原子%、x=0.5~18原子%、y=4~9原子%である。

【0008】請求項5記載の発明は前記課題を解決するために、次式で示される組成を有するものである。



ただしXはCr, Ru, Rh, Irのうち1種または2種以上であり、組成比を示すb, x, y, tは、b=75~93原子%、x=0.5~18原子%、y=4~9原子%、t≤5原子%である。請求項6記載の発明は前記課題を解決するために、次式で示される組成を有するものである。

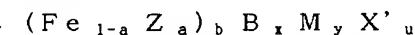


ただし、組成比を示すa, b, x, y, tは、a≤0.2、b=75~93原子%、x=0.5~18原子%、y=4~9原子%、t≤5原子%である。

【0009】請求項7記載の発明は前記課題を解決するために、次式で示される組成を有するものである。



ただしX'はSi, Al, Ge, Gaのうち1種または2種以上であり、組成比を示すb, x, y, uは、b=75~93原子%、x=0.5~18原子%、y=4~9原子%、u≤4原子%である。請求項8記載の発明は前記課題を解決するために、次式で示される組成を有するものである。

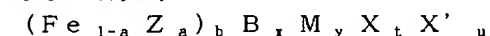


ただし組成比を示すa, b, x, y, uは、a≤0.2、b=75~93原子%、x=0.5~18原子%、y=4~9原子%、u≤4原子%である。

【0010】請求項9記載の発明は前記課題を解決するために、次式で示される組成を有するものである。



ただし組成比を示すb, x, y, t, uは、b=75~93原子%、x=0.5~18原子%、y=4~9原子%、t≤5原子%、u≤4原子%である。請求項10記載の発明は前記課題を解決するために、次式で示される組成を有するものである。



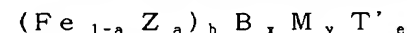
ただし組成比を示すa, b, x, y, t, uは、a≤0.2、b=75~93原子%、x=0.5~18原子%、y=4~

9原子%、 $t \leq 5$ 原子%、 $u \leq 4$ 原子%である。

【0011】請求項1記載の発明は前記課題を解決するために、次式で示される組成を有するものである。



ただしTは、Cu、Ag、Au、Pd、Ptからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、組成比を示す $b$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $d$ は、 $b = 75 \sim 93$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 9$ 原子%、 $d \leq 4.5$ 原子%である。請求項1記載の発明は前記課題を解決するために、次式で示される組成を有するものである。

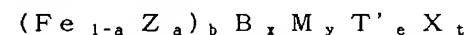


ただしT'は、Cu、Ag、Au、Pd、Ptからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、組成比を示す $a$ 、 $b$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $e$ は、 $a \leq 0.2$ 、 $b = 75 \sim 93$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 9$ 原子%、 $e \leq 4.5$ 原子%である。

【0012】請求項1記載の発明は前記課題を解決するために、次式で示される組成を有するものである。



ただし組成比を示す $b$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $d$ 、 $t$ は、 $b = 75 \sim 93$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 9$ 原子%、 $d \leq 4.5$ 原子%、 $t \leq 5$ 原子%である。請求項1記載の発明は前記課題を解決するために、次式で示される組成を有するものである。



ただし、組成比を示す $a$ 、 $b$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $e$ 、 $t$ は、 $a \leq 0.2$ 、 $b = 75 \sim 93$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 9$ 原子%、 $e \leq 4.5$ 原子%、 $t \leq 5$ 原子%である。

【0013】請求項1記載の発明は前記課題を解決するために、次式で示される組成を有するものである。

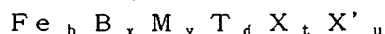


ただし組成比を示す $b$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $d$ 、 $u$ は、 $b = 75 \sim 93$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 9$ 原子%、 $d \leq 4.5$ 原子%、 $u \leq 4$ 原子%である。請求項1記載の発明は前記課題を解決するために、次式で示される組成を有するものである。



ただし組成比を示す $a$ 、 $b$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $e$ 、 $u$ は、 $a \leq 0.2$ 、 $b = 75 \sim 93$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 9$ 原子%、 $e \leq 4.5$ 原子%、 $u \leq 4$ 原子%である。

【0014】請求項1記載の発明は前記課題を解決するために、次式で示される組成を有するものである。



ただし組成比を示す $b$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $d$ 、 $t$ 、 $u$ は、 $b = 75 \sim 93$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 9$ 原子%、 $d \leq 4.5$ 原子%、 $t \leq 5$ 原子%、 $u \leq 4$ 原子%である。請求項1記載の発明は前記課題を解決するために、次式で示される組成を有するものである。



ただし組成比を示す $a$ 、 $b$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $e$ 、 $t$ 、 $u$ は、 $a \leq 0.2$ 、

$b = 75 \sim 93$ 原子%、 $x = 0.5 \sim 18$ 原子%、 $y = 4 \sim 9$ 原子%、 $e \leq 4.5$ 原子%、 $t \leq 5$ 原子%、 $u \leq 4$ 原子%である。

【0015】請求項1記載の発明は前記課題を解決するために、請求項4、5、8、9、12、13、16、17のいずれかに記載の組成比 $t$ を、 $t = 0.2 \sim 4.5$ 原子%の範囲としたものである。請求項2記載の発明は前記課題を解決するために、前記Mを、Zr、Hf、Nbのうち、1種または2種以上を含むようにしたものである。

【0016】

【作用】本発明に係る合金は、平均結晶粒径50nm以下のFeの微細なbcc結晶粒からなる結晶相と、bcc結晶粒の粒界に存在する粒界非晶質相の2相を主体とする微結晶軟磁性合金であって、前記粒界非晶質相のキュリー温度を110℃以上にすることにより、従来の他の系の軟磁性材料では得られない高い飽和磁束密度を有したままで優れた透磁率を有する。また、粒界非晶質相のキュリー温度を145℃以上とすることで、前記の高い飽和磁束密度を維持した上で従来材料よりも高い優れた透磁率を確実に得ることができるようになる。

【0017】このように本発明に係る合金が優れた軟磁気特性を示す理由として、析出したFeの微細なbcc結晶粒の粒径が微細なために、従来の結晶質材料において軟磁気特性を劣化させる原因の1つであるとされていた結晶磁気異方性が平均化され、みかけの結晶磁気異方性が非常に小さくなるためであると考えられる。一方、本発明者らは、粒界の非晶質相が軟磁気特性に及ぼす影響について研究を重ねた結果、結晶磁気異方性の平均化が有効に起きるためには、粒界の非晶質相が一定の温度以上の高いキュリー温度を有する必要があることを知見するとともに、熱処理条件を調節することでこのキュリー温度を調整できることも知見した。即ち、本発明に係る合金においては、粒界の非晶質相のキュリー温度が110℃以上になるような熱処理を施す。このキュリー温度が110℃以上であるならば、高い透磁率が得られ、キュリー温度が110℃を下回る温度では高い透磁率が得られない。また、このキュリー温度を145℃以上とすることで高い透磁率を確実に得ることができるようになる。

【0018】以下、本発明について更に詳細に説明する。本発明に係る合金は、後述する種々の組成を有し、その組織の少なくとも50%以上が、平均結晶粒径50nm以下の体心立方構造(bcc構造)、より好ましくは平均結晶粒径30nm以下の体心立方構造の微細な結晶粒からなる結晶相と、その粒界に存在する粒界非晶質相とを主体としてなる組織を有する。また、以下に示す各組成範囲の合金において、粒界非晶質相のキュリー温度(Tc)は、110℃以上、好ましくは145℃以上にされている。

【0019】前記合金の第1の組成例として、 $Fe_b B_x M_y$ なる組成式で示され、Mは、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wからなる群から選ばれた1種または2種以上の元素であり、組成比を示すb, x, yは、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%の関係を満足するものを用いることができる。なお、前記の組成式におけるB含有量について、1.5T以上の高飽和磁束密度を得るためには10原子%以下であることが好ましいが、B量が10~18原子%の範囲では合金の電気抵抗が増大し、高周波での渦電流損失を低減できるので、10~18原子%の範囲としても良い。

【0020】前記合金の第2の組成例として、 $(Fe_{1-a}Z_a)_b B_x M_y$ なる組成式で示され、Zは、Ni, Coのうち1種または2種、組成比を示すa, b, x, yは、 $a\leq 0.2$ 、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%の関係を満足するものを用いることができる。前記合金の第3の組成例として、 $Fe_b B_x M_y X_t$ なる組成式で示され、XはCr, Ru, Rh, Irのうち1種または2種以上であり、組成比を示すb, x, y, tは、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $t\leq 5$ 原子%の関係を満足するものを用いることができる。前記合金の第4の組成例として、 $(Fe_{1-a}Z_a)_b B_x M_y X_t$ なる組成式で示され、組成比を示すa, b, x, y, zは、 $a\leq 0.2$ 、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $t\leq 5$ 原子%の関係を満足するものを用いることができる。

【0021】前記合金の第5の組成例として、 $Fe_b B_x M_y X'_u$ なる組成式で示され、X'はSi, Al, Ge, Gaのうち1種または2種以上であり、組成比を示すb, x, y, uは、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $u\leq 4$ 原子%の関係を満足するものを用いることができる。前記合金の第6の組成例として、 $(Fe_{1-a}Z_a)_b B_x M_y X'_u$ なる組成式で示され、組成比を示すa, b, x, y, uは、 $a\leq 0.2$ 、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $u\leq 4$ 原子%の関係を満足するものを用いることができる。前記合金の第7の組成例として、 $Fe_b B_x M_y X_t X'_u$ なる組成式で示され、組成比を示すb, x, y, t, uは、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $t\leq 5$ 原子%、 $u\leq 4$ 原子%の関係を満足するものを用いることができる。

【0022】前記合金の第8の組成例として、 $(Fe_{1-a}Z_a)_b B_x M_y X_t X'_u$ なる組成式で示され、組成比を示すa, b, x, y, t, uは、 $a\leq 0.2$ 、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $t\leq 5$ 原子%、 $u\leq 4$ 原子%の関係を満足するものを用いることができる。前記合金の第9の組成例とし

て、 $Fe_b B_x M_y T_d$ なる組成式で示され、組成比を示すb, x, y, dは、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $d\leq 4.5$ 原子%の関係を満足するものを用いることができる。前記合金の第10の組成例として、 $(Fe_{1-a}Z_a)_b B_x M_y T'_e$ なる組成式で示され、組成比を示すa, b, x, y, eは、 $a\leq 0.2$ 、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $e\leq 4.5$ 原子%の関係を満足するものを用いることができる。

【0023】前記合金の第11の組成例として、 $Fe_b B_x M_y T_d X_t$ なる組成式で示され、組成比を示すb, x, y, d, tは、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $d\leq 4.5$ 原子%、 $t\leq 5$ 原子%の関係を満足するものを用いることができる。前記合金の第12の組成例として、 $(Fe_{1-a}Z_a)_b B_x M_y T'_e X_t$ なる組成式で示され、組成比を示すa, b, x, y, e, tは、 $a\leq 0.2$ 、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $e\leq 4.5$ 原子%、 $t\leq 5$ 原子%の関係を満足するものを用いることができる。前記合金の第13の組成例として、 $Fe_b B_x M_y T_d X'_u$ なる組成式で示され、組成比を示すb, x, y, d, uは、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $d\leq 4.5$ 原子%、 $u\leq 4$ 原子%の関係を満足するものを用いることができる。

【0024】前記合金の第14の組成例として、 $(Fe_{1-a}Z_a)_b B_x M_y T'_e X'_u$ なる組成式で示され、組成比を示すa, b, x, y, e, uは、 $a\leq 0.2$ 、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $e\leq 4.5$ 原子%、 $u\leq 4$ 原子%の関係を満足するものを用いることができる。前記合金の第15の組成例として、 $Fe_b B_x M_y T_d X_t X'_u$ なる組成式で示され、組成比を示すb, x, y, d, t, uは、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $d\leq 4.5$ 原子%、 $t\leq 5$ 原子%、 $u\leq 4$ 原子%の関係を満足するものを用いることができる。前記合金の第16の組成例として、 $(Fe_{1-a}Z_a)_b B_x M_y T'_e X_t X'_u$ なる組成式で示され、組成比を示すa, b, x, y, e, t, uは、 $a\leq 0.2$ 、 $b=75\sim93$ 原子%、 $x=0.5\sim18$ 原子%、 $y=4\sim9$ 原子%、 $e\leq 4.5$ 原子%、 $t\leq 5$ 原子%、 $u\leq 4$ 原子%の関係を満足するものを用いることができる。

【0025】前記各組成例の合金において、元素Xの組成比を示すtを0.2~4.5原子%の範囲とすることがより好ましい。また、前記の各組成例において、元素MとしてZr, Hf, Nbのうち、1種または2種とすることがより好ましい。

【0026】前記組成と組織を有する合金を製造するには、前記組成になるように合金原料を混合して溶解し合金溶湯を得た後、回転している銅製の金属ロールに



溶湯を噴出して急冷する液体急冷法を実施する。この液体急冷法により非晶質状態のリボン状の薄帯を得ることができる。この薄帯を得たならば、薄帯に対し、500～700℃で加熱した後に冷却する熱処理を施す。この熱処理により非晶質相の中に微細結晶相が析出して本発明に係る組織の合金薄帯を得ることができ、この熱処理により合金薄帯の軟磁気特性が向上する。

【0027】前記各組成例の軟磁性合金において、前記の組成とすることが好ましい理由。前記組成の合金にはBが必ず添加されている。Bには、軟磁性合金の非晶質形成能を高める効果、および熱処理工程において磁気特性に悪影響を及ぼす化合物相の生成を抑制する効果があると考えられ、このためB添加は必須である。

【0028】本来、 $\alpha$ -Feに対してZr、Hfはほとんど固溶しないが、前記組成の合金の全体を急冷して非晶質化することで、ZrとHfを過飽和に固溶させ、この後に施す熱処理によりこれら元素の固溶量を調節して一部結晶化し、微細結晶相として析出させることで、得られる軟磁性合金の軟磁気特性を向上させ、合金薄帯の磁歪を小さくできる。また、微結晶相を析出させ、その微結晶相の結晶粒の粗大化を抑制するには、結晶粒成長の障害となり得る非晶質相を粒界に残存させることが必要であると考えられる。更に、この粒界非晶質相は、熱処理温度の上昇によって $\alpha$ -Feから排出されるZr、Hf、Nb等のM元素を固溶することで、軟磁性を劣化させるFe-M系化合物の生成を抑制すると考えられる。よってFe-Zr(Hf)系の合金にBを添加することが重要となる。

【0029】Bの添加量を示すXが、0.5原子%を下回る場合、粒界の非晶質相が不安定となるため、十分な添加効果が得られない。また、Bの添加量を示すXが18原子%を超えると、B-M系およびFe-B系において、ほう化物の生成傾向が強くなり、この結果、微細結晶組織を得るための熱処理条件が制約され、良好な軟磁気特性が得られなくなる。このように適切な量のBを添加することで析出する微細結晶相の平均結晶粒径を30nm以下に調整することができる。

【0030】前記第1～第16の例の軟磁性合金の組成式において、非晶質相を得やすくするためには、非晶質形成能の特に高いZr、Hf、Nbのいずれかを含むことが好ましく、Zr、Hf、Nbはそれらの一部を他の4A～6A族元素のうち、Ti、V、Ta、Mo、Wのいずれかと置換することができる。

【0031】本発明の軟磁性合金において、M元素は、比較的遅い拡散種であり、M元素の添加は、微細結晶核の成長速度を小さくする効果を持つと考えられ、組織の微細化に不可欠である。しかし、M元素の添加量を示すYが4原子%を下回る値になると、核成長速度を小さくする効果が失われ、この結果、結晶粒径が粗大化し良好な軟磁性が得られない。Fe-Hf-B系合金の場合、H

f=5原子%での平均結晶粒径は13nmであるのに対してHf=3原子%では39nmと粗大化する。M元素の添加量を示すYが9原子%を超えると、M-B系またはFe-M系の化合物の生成傾向が大きくなり、良好な特性が得られないほか、液体急冷後のテープ状合金が脆化し、所定のコア形状等に加工することが困難となる。よって、Yの範囲を4～9原子%とした。

【0032】前記第2、4、6、8、10、12、14、16の例の軟磁性合金の組成式において、Fe、Co、Niなどの元素の添加量を示すbの値は、93原子%以下である。これは、bが93原子%を超えると液体急冷法によって非晶質単相を得ることが困難になり、この結果、熱処理してから得られる合金の組織が不均一になるため高い透磁率が得られないためである。また、飽和磁束密度10kG以上を得るためには、bが75原子%以上であることがより好ましいのでbの範囲を75～93原子%とした。

【0033】前記添加元素の中でもNbとMoは、酸化物の生成自由エネルギーの絶対値が小さく、熱的に安定であり、製造時に酸化しづらいものである。よって、これらの元素を添加している場合は、製造条件が容易で安価に製造することができ、また、製造コストの面でも有利である。これらの元素を添加して前記軟磁性合金を製造する場合に、具体的には、溶湯を急冷する際に使用するつばのノズルの先端部に、不活性ガスを部分的に供給しつつ大気中で製造もしくは大気中の雰囲気中で製造することができる。

【0034】以上、本発明に係る軟磁性合金元素の組成比限定理由を説明したが、これらの元素以外でも耐食性を改善するために、Cr、Ru、Rh、Irなどの白金族元素を添加することも可能である。これらの元素は、5原子%よりも多く添加すると、飽和磁束密度の劣化が著しくなるため、添加量は5原子%以下に抑える必要がある。次に、本発明においては、添加する元素X'として、Si、Al、Ge、Gaのうち1種または2種以上を4原子%以下含有することが好ましい。これらは半金属元素として知られるものであるが、本発明の合金においてはこれらの半金属元素がFeを主成分とするbcc相(体心立方晶の相)に固溶する。それらの元素の含有量が4原子%を超えると磁歪が大きくなるか、飽和磁束密度が低下するか、透磁率が低下するので好ましくない。

【0035】更に本発明においては、添加する元素Tとして、Cu、Ag、Au、Pd、Ptの1種または2種以上を4.5原子%以下含有させることができる。これらの元素の添加により、軟磁気特性が改善される機構については明らかではないが、結晶化温度を示差熱分析法により測定したところ、上記Cu、Ag等の元素を添加した結晶化温度は、添加しない合金に比べてやや低い温度であることが認められた。これは前記元素の添加によ



り非晶質が不均一となり、その結果、非晶質の安定性が低下したことに起因すると考えられる。不均一な非晶質相が結晶化する場合、部分的に結晶化しやすい領域が多数でき不均一核生成するため、得られる組成が微細結晶粒組織となると考えられる。以上の観点から上記元素以外の元素でも結晶化温度を低下させる元素には、同様の効果が期待できる。

【0036】また、他に、必要に応じてY, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Zn, Cd, In, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba等の元素を添加することで得られる軟磁性合金の磁歪を調整することもできる。その他、前記組成系の軟磁性合金において、H、N、O、S等の不可避的不純物については所望の特性が劣化しない程度に含有していても本発明で用いる軟磁性合金の組成と同一とみなすことができるのは勿論である。

【0037】前記組成の軟磁性合金は、1.3～1.7T

(テスト)程度の極めて優れた飽和磁束密度を発揮し、しかも10000前後以上の高い透磁率を示すものとなる。また、組成によっては透磁率として1kHzで30000～80000の優れた値を得ることができる。

【0038】

【実施例】以下の表1に示すような組成になるように材料を調製し、これをノズル付きのるつぽ内で高周波溶解して合金溶湯を得、これを高速回転している銅ロールにノズルから吹き出させて急冷する液体急冷法を実施し、合金薄帯を得た。得られた薄帯を470～650℃で1時間加熱後、徐冷する熱処理(アニール処理)を施して各軟磁性合金試料を得、これらの軟磁性合金試料の粒界非晶質相のキュリー温度( $T_c$ )と透磁率 $\mu'$ (1kHz)と飽和磁束密度( $B_s$ )を測定した。それらの結果を表1にまとめて示す。なお、表1において非晶質相のキュリー温度 $T_c$ を示す欄の数値の右隅に\*印を付した試料は、キュリー温度が145℃を下回る試料である。

【0039】

【表1】

組 成	熱処理温度(℃)	$T_c$ (℃)	$\mu'$ 1kHz	$B_s$ (T)
$Fe_{90}Zr_7B_3$	500	77*	2600	1.44
$Fe_{91}Zr_7B_2$	470	71*	2800	0.30
	560	182	20000	1.52
$Fe_{88.65}Co_{1.35}Zr_7B_3$	480	127*	2700	1.32
	500	149	16000	1.48
$Fe_{89}Hf_7B_4$	5000	94*	6000	1.10
$Fe_{84}Nb_7B_9$	500	100*	200	1.11
	550	140*	1400	1.27
	600	145	9600	1.44
	650	151	26000	1.49
$Fe_{83}Nb_7B_9Ga_1$	500	107*	2900	1.12
	550	162	29000	1.39
	600	167	36000	1.49
$Fe_{83}Nb_7B_9Ge_1$	500	105*	1400	1.07
	600	174	21000	1.43
$Fe_{83}Nb_7B_9Ni_1$	500	129*	700	1.00
	600	146	18000	1.43
$Fe_{83}Nb_7B_9Al_1$	500	115*	200	0.87
	600	153	13000	1.40
$Fe_{84}Nb_{3.5}Zr_{3.5}BaCu_1$	500	174	70000	1.33
	550	214	80000	1.43
$Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$	500	355	23000	1.16
	570	361	75000	1.24

【0040】前記表1の各試料における非晶質相のキュリー温度( $T_c$ )は、以下に説明する方法で測定した。本発明合金の磁化( $\sigma$ )は、 $\sigma = \sigma_{am} \cdot W_{am} + \sigma_{bcc} \cdot W_{bcc}$ (ここで $\sigma_{am}$ と $\sigma_{bcc}$ は、それぞれ非晶質相とbcc結晶相の磁化を、また、 $W_{am}$ と $W_{bcc}$ は、それぞれ非晶質相とbcc結晶相の質量分率を表している。)に従うとした。強磁性体の磁化の温度変化には、種々の近似理論が提案されているが、 $\sigma_{am}$ と $\sigma_{bcc}$ に対しては最も一般的に用いられるとされる(金森順次著「磁性」培風館)constant coupling近似を考慮した。また、この近似に用いられるcritical exponent( $\beta$ )は本実験結果と最も一致した1/2を用いた。従って、非晶質相のキュリー温度以下では、 $\sigma_{am} \propto (T_c - T)^{0.5}$ となり、両辺を二乗すれば、 $\sigma_{am}^2 \propto (T_c - T)$ となり、 $\sigma_{am}^2$ は $T$ に対し直線となる。具体的には、まず、得ら

れた各試料の磁化( $\sigma$ )を試料振動型磁力計(VSM)で10kOeの磁場で測定し、磁化の温度依存性を0.17K/sで昇温しながら真空中で測定した。図1は $Fe_{88.65}Co_{1.35}Zr_7B_3$ なる組成の軟磁性合金試料の480℃熱処理試料と500℃熱処理試料のそれぞれの磁化( $\sigma$ )—温度曲線を示す。次に、これらの図1に示す磁化—温度曲線を図2に示すような磁化の2乗( $\sigma^2$ )—温度曲線に直す。そして、図2の磁化の2乗—温度曲線( $\sigma^2$ )の直線部分の外挿(温度曲線の直線部分の勾配を示す線a、bの交点の温度を求める方法)からキュリー温度( $T_c$ )を求めることができる。なお、この外挿法は、微細結晶相と非晶質相の2相からなる合金における非晶質相のキュリー温度を求める方法として最も広く知られた公知の方法である。この外挿法によって求めた各試料のキュリー温度を表1に示すとも

に、インピーダンスアナライザで測定した透磁率、および飽和磁束密度の測定結果も表1に併せて示した。

【0041】表1に示す結果から明らかなように、キュリー温度が145℃以上の試料にあっては、組成にかかわらず、9600以上の高い透磁率 $\mu'$ が得られた。なお、特に、キュリー温度145℃を大きく越える試料においては、FeZrB系、FeCoZrB系、FeHfB系、FeNbB系、FeNbBGa系、FeNbBGe系、FeNbBNi系、FeNbBAl系のいずれの系でも20000前後あるいはそれ以上の高い透磁率が得られる。また、FeNbZrBCu系あるいはFeSiBNbCu系においては、非晶質相のキュリー温度が高いものが容易に得られ、透磁率で70000～80000の極めて高い値を示すことも明らかになった。更に、非晶質相のキュリー温度が低いものは、飽和磁束密度の値も低くなる傾向にあることがわかる。

【0042】次に、表1に示す如く得られた各試料の透磁率に対する非晶質相のキュリー温度依存性を図3に示す。図3に示す結果から明らかなように、非晶質相のキュリー温度が140℃を越えて145℃以上となることにより透磁率の値が著しく向上していることが明らかである。従って本発明に係る軟磁性合金では、非晶質相のキュリー温度が110℃以上であることが最低限必要であり、更に好ましくは145℃以上であることが必要である。また、得られた各試料に対し、X線回折法と透過電子顕微鏡(TEM)観察により、Fe基の微結晶粒の平均結晶粒径を測定したところ、いずれの試料においても50nm以下であることを確認することができた。

【0043】

【発明の効果】以上説明したように本発明は、平均結晶粒径50nm以下のFeのbcc結晶粒からなる結晶相

と、bcc結晶粒の粒界に存在する粒界非晶質相の2相を主体とする微結晶軟磁性合金であって、前記粒界非晶質相のキュリー温度を110℃以上としたので、高い飽和磁束密度を有する上に、優れた透磁率を得ることができる。また、キュリー温度を145℃以上にすれば、高い飽和磁束密度を有する上に、10000前後以上の優れた透磁率を確実に有する軟磁性合金を得ることができる。

【0044】次に、本発明に係る軟磁性合金は、種々の組成系の特定の組成比のもので実現可能であり、 $Fe_b B_x M_y$ 系、 $(Fe_{1-a} Z_a)_b B_x M_y$ 系、 $Fe_b B_x M_y X_t$ 系、 $(Fe_{1-a} Z_a)_b B_x M_y X_t$ 系、 $Fe_b B_x M_y X'_u$ 系、 $(Fe_{1-a} Z_a)_b B_x M_y X'_u$ 系、 $Fe_b B_x M_y X_t X'_u$ 系、 $(Fe_{1-a} Z_a)_b B_x M_y X_t X'_u$ 系、 $Fe_b B_x M_y T'_e$ 系、 $(Fe_{1-a} Z_a)_b B_x M_y T'_e$ 系、 $Fe_b B_x M_y T'_e X_t$ 系、 $(Fe_{1-a} Z_a)_b B_x M_y T'_e X_t$ 系、 $Fe_b B_x M_y T'_e X'_u$ 系、 $(Fe_{1-a} Z_a)_b B_x M_y T'_e X'_u$ 系、 $Fe_b B_x M_y T'_e X_t X'_u$ 系、 $(Fe_{1-a} Z_a)_b B_x M_y T'_e X_t X'_u$ 系のいずれの系の特定の組成比で実現することができる。そして、それらのいずれの系においても高い飽和磁束密度を有する上に、優れた透磁率を得ることができる。

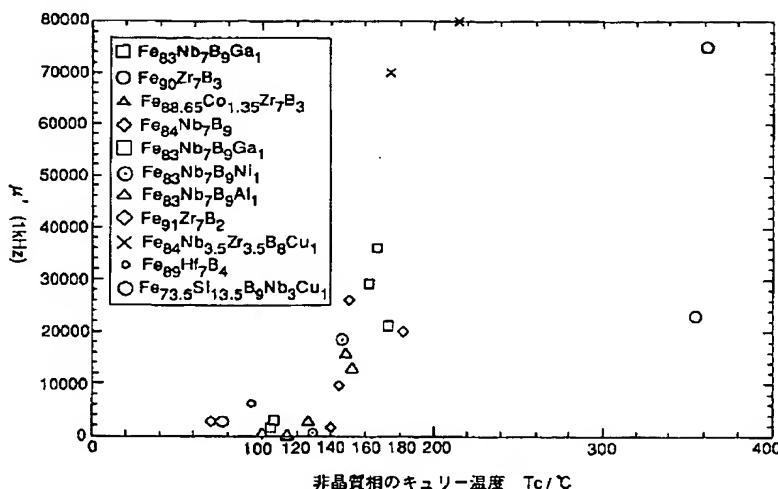
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る軟磁性合金試料の磁化—温度曲線を示す図である。

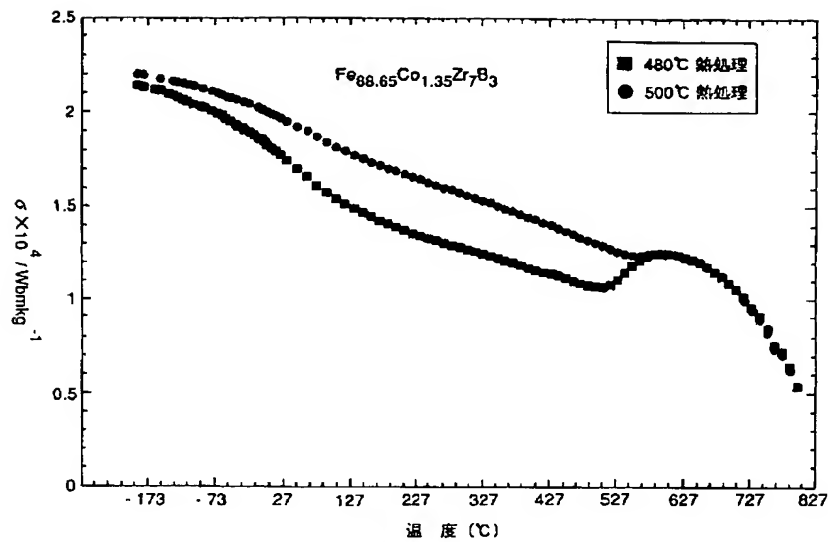
【図2】本発明に係る軟磁性合金試料の磁化の2乗—温度曲線を示す図である。

【図3】本発明に係る軟磁性合金試料の透磁率に対する非晶質相のキュリー温度依存性を示す図である。

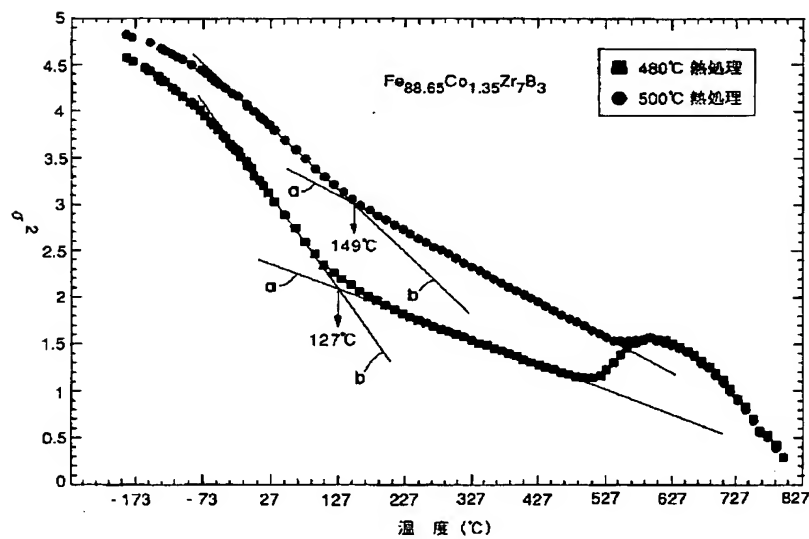
【図3】



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 吉田 昌二  
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプ  
ス電気株式会社内  
(72)発明者 牧野 彰宏  
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプ  
ス電気株式会社内

(72)発明者 畑内 隆史  
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプ  
ス電気株式会社内  
(72)発明者 井上 明久  
宮城県仙台市青葉区川内無番地 川内住宅  
11-806

(72)発明者 増本 健  
宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8番22号